

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015566966

WPI Acc No: 2003-629123/200360

XRAM Acc No: C03-172116

XRPX Acc No: N03-500751

Ink jet recording element, comprises a support, and, on at least one side of the support a first and second ink receiving layers

Patent Assignee: AGFA-GEVAERT (GEVA); AGFA-GEVAERT NV (GEVA); FRIEDEL H (FRIE-I); GRAINDOURZE M (GRAI-I); LINGIER S (LING-I); VAN AERT H (VAER-I)

Inventor: FRIEDEL H; GRAINDOURZE M; LINGIER S; VAN AERT H

Number of Countries: 028 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 1321300	A1	20030625	EP 2001783	A	20011220	200360 B
US 20030137571	A1	20030724	US 2002351314	P	20020123	200360 N
			US 2002342703	A	20021127	
JP 2003226074	A	20030812	JP 2002362422	A	20021213	200362

Priority Applications (No Type Date): EP 2001783 A 20011220; US 2002342703 A 20021127

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 1321300	A1	E	13	B41M-005/00	
------------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

US 20030137571	A1		B41J-002/01	Provisional application	US 2002351314
----------------	----	--	-------------	-------------------------	---------------

JP 2003226074	A		15	B41M-005/00	
---------------	---	--	----	-------------	--

Abstract (Basic): EP 1321300 A1

NOVELTY - Ink jet recording element, comprises a support, and, on at least one side of the support a first and second ink receiving layers.

DETAILED DESCRIPTION - An ink jet recording element comprising, a support, and, on at least one side of the support:

(1) a first ink receiving layer comprising a binder, a main ink-absorptive pigment, and pseudo-boehmite in an amount of 1 - 30 wt.% by weight versus the main pigment; and

(2) a second ink receiving layer having a haze value of at most 45%, and comprising a binder and a cationic substance consisting of particles with an average agglomerated particle size smaller than 500 nm.

USE - Recording element for ink-jet printing.

ADVANTAGE - The recording element has improved glossiness, high optical density, water-fastness, bleeding and color gamut.

pp; 13 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Components: The binder of the layers (1) and/or (2) is polyvinyl alcohol. The polyvinyl alcohol is a cationic polyvinyl alcohol. The layer (1) and/or the layer (2) further contains a hardening agent. The hardening agent is boric acid. The support is a transparent support. The transparent support is a polyester support. The support is a resin coated paper.

Preferred Element: Both sides of the support carry first and second ink receiving layers, where the corresponding layers on both sides can have the same or a different composition. Preferably just one side of the support carries first and second ink receiving layers, and the

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-226074

(P2003-226074A)

(43) 公開日 平成15年8月12日 (2003.8.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2002-362422(P2002-362422)
(22) 出願日	平成14年12月13日 (2002. 12. 13)
(31) 優先権主張番号	0 1 0 0 0 7 8 3. 9
(32) 優先日	平成13年12月20日 (2001. 12. 20)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (E P)

(71) 出願人	593194476 アグフアーゲヴェルト, ナームローゼ・フ エンノートシャツプ ベルギー・ビー2640モルトセル・セブテス トラート27
(72) 発明者	ホルスト・フリーデル ドイツ・デー63263ノイアイゼンブル ク・テオドルホイスシュトラッセ48
(74) 代理人	100060782 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット印刷のための改良された記録要素

(57) 【要約】

【課題】 水堅牢度、ブリージング及び色域について更に改良されたインクジェット記録要素を提供する。

【解決手段】 支持体と、該支持体の少なくとも一側に、(1) 結合剤、主インキ吸収性顔料及び該主顔料に対して1~30重量%の量の擬ベーム石を含んでなる第1のインキ受容層と、(2) 多くても45%の曇り度値を有しそして結合剤及び500nmより小さい平均凝集粒度を有する粒子からなるカチオン性物質を含んでなる第2のインキ受容層とを順に含んでなるインクジェット記録要素。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体と、該支持体の少なくとも一侧に、

(1) 結合剤、主インキ吸収性顔料及び該主顔料に対して1～30重量%の量の擬ベーム石を含んでなる第1のインキ受容層と、

(2) 多くても45%の曇り度値を有しそして結合剤及び500nmより小さい平均凝集粒度を有する粒子からなるカチオン性物質を含んでなる第2のインキ受容層、を順に含んでなるインクジェット記録要素。

【請求項2】 該カチオン性物質がベーム石、カチオン化されたシリカ及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項1に記載のインクジェット記録要素。

【請求項3】 該第1のインキ受容層中の該主顔料が、シリカ、アルミノケイ酸塩、アルミナ、炭酸カルシウム、アルミナ水和物、三水酸化アルミニウム又はそれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項1又は2に記載のインクジェット記録要素。

【請求項4】 該第1のインキ受容層中の該主顔料が有機顔料である請求項1又は2に記載のインクジェット記録要素。

【請求項5】 該第2のインキ受容層が更に擬ベーム石も含んでなる請求項1～4のいずれかに記載のインクジェット記録要素。

【請求項6】 該擬ベーム石が該第2のインキ受容層中に該カチオン性物質に対して0.5～20%の量で存在する請求項5に記載のインクジェット記録要素。

【請求項7】 該第2のインキ受容層(2)の乾燥厚さが該第1のインキ受容層(1)の乾燥厚さに対して10～40%である請求項1～6のいずれかに記載のインクジェット記録要素。

【請求項8】 該層(1)及び/又は(2)の結合剤がポリビニルアルコールである請求項1～7のいずれかに記載のインクジェット記録要素。

【請求項9】 該ポリビニルアルコールがカチオン性ポリビニルアルコールである請求項8に記載のインクジェット記録要素。

【請求項10】 該層(1)及び/又は該層(2)が更に硬化剤を含有する請求項1～9のいずれかに記載のインクジェット記録要素。

【請求項11】 該硬化剤がホウ酸である請求項10に記載のインクジェット記録要素。

【請求項12】 該支持体が透明な支持体である請求項1～11のいずれかに記載のインクジェット記録要素。

【請求項13】 該透明な支持体がポリエステル支持体である請求項12に記載のインクジェット記録要素。

【請求項14】 該支持体が樹脂コーテッド紙である請求項1～11のいずれかに記載のインクジェット記録要素。

【請求項15】 支持体の両側が請求項1に記載の第1

のインキ受容層及び第2のインキ受容層を担持し、その際両側の対応する層は同じ又は異なる組成を有することができる請求項1～14のいずれかに記載のインクジェット記録要素。

【請求項16】 支持体の一侧だけが請求項1に記載の第1のインキ受容層及び第2のインキ受容層を担持し、そして他方の側は該インキ受容層とは異なる少なくとも1つのバックング層を担持する請求項1～14のいずれかに記載のインクジェット記録要素。

10 【請求項17】 該少なくとも1つのバックング層がつか消し剤を含有する請求項16に記載のインクジェット記録要素。

【請求項18】 該要素が、支持体の一侧又は両側に、支持体と第1のインキ受容層との間に組み込まれた設けられた余分の接着性アンダーコート層を更に含んでなる請求項1～17のいずれかに記載のインクジェット記録要素。

20 【請求項19】 該接着性アンダーコート層が接着性ポリマーラテックスを含有する請求項18に記載のインキ受容層。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はインクジェット印刷のための改良された記録要素に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

【0003】

【特許文献1】 US 3,739,393

【0004】

30 【特許文献2】 US 3,805,273

【0005】

【特許文献3】 US 3,891,121

【0006】

【特許文献4】 US-P 3,357,846

【0007】

【特許文献5】 US-P 3,889,270

【0008】

【特許文献6】 DE 2,925,769

【0009】

40 【特許文献7】 GB 2,050,866

【0010】

【特許文献8】 US-P 4,474,850

【0011】

【特許文献9】 US-P 4,547,405

【0012】

【特許文献10】 US-P 4,578,285

【0013】

【特許文献11】 WO 88 06532

【0014】

50 【特許文献12】 US-P 4,849,286

【0015】
 【特許文献13】 EP 339604
 【0016】
 【特許文献14】 EP 400681
 【0017】
 【特許文献15】 EP 407881
 【0018】
 【特許文献16】 EP 411638
 【0019】
 【特許文献17】 US-P 5,045,864
 【0020】
 【特許文献18】 EP 732219
 【0021】
 【非技術文献1】 Jerome L. Johnson (1986), Palatino Press, Irvine, CA 92715, USAによる“Principles of Non Impact Printing”
 【0022】
 【非技術文献2】 Hue P. LeによるJournal of Imaging Science and Technology Vol. 42 (1), Jan/Febr 1998
 大多数の用途において、印刷は、インキが供給された印刷版 (ink-loaden printing form) と通常普通紙であるインキ受容材料との圧力接触により進行する。最も頻繁に使用されるインパクト印刷技術は、適当な受容体上の親油性インキの選択的受容に基づく平版印刷として知られている。しかしながら、近時において、特定の用途についていわゆるノンインパクト印刷システムが古典的な圧力接触印刷にある程度取って代わってきている。例えば、
 【非特許文献1】に概観が示されている。
 【0023】ノンインパクト印刷技術の中でも、インクジェット印刷は、その簡単さ、便利さ及び低コストの故に普及した技術となった。特に、印刷物の限定版が必要とされるこれらの場合に、インクジェット印刷はえり抜きの技術となった。インクジェット印刷技術の進歩及び傾向に関する最近の概観は、
 【非特許文献2】において示されている。
 【0024】インクジェット印刷においては、インキ流体の小滴は印刷装置と受容体との物理的接触なしにインキ受容体表面に直接投射される (projected)。印刷装置は印刷データを電子工学的に記憶しそして該滴を像通りに (image-wise) 噴射するための機構を制御する。印刷は印刷ヘッドを紙を横切って移動させること又はその逆により達成される。インクジェット印刷機に関する早期の特許は、
 【特許文献1】、
 【特許文献2】及び
 【特許文献3】を包含する。インキ小滴の噴射はいくつかの異なる方法で達成することができる。第1のタイプの方法においては、圧力波パターンを加えることにより連続的小滴流が生成される。この方法は連続的インクジ

ェット印刷として知られている。第1の態様においては、小滴流は、静電的に帯電され、偏向されそして再収集される小滴と、帯電されないままであり、偏向されないで前進を続けそして像を形成する小滴とに分割される。あるいは、帯電され偏向された流れが像を形成し、そして帯電されず偏向されなかったジェットが再収集される。連続的インクジェット印刷のこの変法においては、いくつかのジェットが異なる角度に偏向され、かくして像を記録する (多重偏向システム)。第2の方法に従えば、インキ小滴は「オンデマンド」 (“on demand”) で生成させることができ (“DOD” 又は「ドロップオンデマンド」法 (“drop on demand” method))、それにより印刷装置は受容体上に像を形成するのに小滴が使用されるときにのみ小滴を噴射し、それにより滴帯電、偏向ハードウェア及びインキ再収集の複雑さを回避する。ドロップオンデマンドにおいては、インキ小滴は、圧電トランスデューサの機械的運動により発生させた圧力波により形成させることができ (いわゆる「ピエゾ法」)、又はばらばらの熱的プッシュ (discrete thermal pushes) (いわゆる「バブルジェット (登録商標)」法 (“bubble jet” method)) 又は「サーマルジェット」法 (“thermal jet” method)) によって形成させることができる。

【0025】インクジェット用のインキ組成物は、典型的には下記の成分：染料又は顔料、水及び/又は有機溶媒、保湿剤、例えばグリコール、洗剤、増粘剤、ポリマー結合剤、保存剤等を含む。このようなインキの最適な組成は使用されるインキ噴射法及び印刷されるべき基材 (substrate) の性質に依存することは容易に理解されるであろう。インキ組成は大ざっぱに下記のように分けることができる。即ち、
 一水をベースとする；乾燥機構は吸収、浸透及び蒸発を含む、
 一油をベースとする；乾燥は吸収及び浸透を含む；
 一溶媒をベースとする；乾燥機構は主として蒸発を含む；
 一ホットメルト又は相変化：インキビヒクルは噴射温度で液体であるが、室温で固体である；乾燥は固化により置き換えられる；
 一UV硬化性；乾燥は重合により置き換えられる；インクジェット記録要素のインキ受容層は種々の厳しい要求を適えなければならないことは知られている。即ち、
 一インキ受容層はドットが流れ出さないように且つ高い光学的濃度を得るのに必要なよりも多く広がらないように高いインキ吸収容量を有すべきである。

【0026】一インキ受容層は、インキ小滴が適用の直後にこすられる (smeared) 場合ににじまないように高いインキ吸収速度 (短いインキ乾燥時間) を有す

るべきである。

【0027】—インキ受容層に適用されるインキドットは実質的に丸い形状でありそしてその周囲は滑らかであるべきである。ドット直径は一定でなければならずそして正確に制御されなければならない。

【0028】—受容層は、「パドリング」(“puddling”)、即ち、隣接インキドットの合着(coalescence)がないように、そしてより早く吸収されたインキ滴がいかなる「ブリージング」(“bleeding”)、即ち、隣接ドット又は後で配置されたドットとの重なり、も示すべきではないように容易に湿润されなければならない。

【0029】—透明なインクジェット記録要素は、低い曇り度値(haze value)を有していなければならない。そして透過性が優秀でなければならない。

【0030】—印刷された後、像は水堅牢度(water-fastness)、光堅牢度に関する良好な耐性及び温度及び湿度の厳しい条件下の良好な耐久力を有していなければならない。

【0031】—インクジェット記録要素は、印刷される前又は後に積み重ねられるときいかなるカール又は粘着性挙動も示してはならない。

【0032】—インクジェット記録要素は、異なるタイプの印刷機を通して円滑に移動できなければならない。

【0033】すべてのこれらの性質はしばしば交換条件(trade-off)の関係にある。それらをすべて同時に満足させることは困難である。

【0034】インキ受容層における吸収性顔料、例えば、シリカ、カオリン、タルク、酸化アルミニウム、ベーム石(boehmite)等の存在は、吸収容量、得られうる色濃度及び乾燥時間を改良することは知られている。多くの特許出願が多くの異なる結合剤系についてこの効果を述べている。

【特許文献4】はデンプン及びPVA中に使用されるカオリン、タルク、バライト(bariet)、TiO₂の如き顔料を記載している。

【特許文献5】はゼラチン、PVA及びセルロース中のシリカを記載している。顔料及び粒子はまた

【特許文献6】、

【特許文献7】、

【特許文献8】、

【特許文献9】、

【特許文献10】、

【特許文献11】、

【0035】

【特許文献12】、

【特許文献13】、

【特許文献14】、

【特許文献15】、

【0036】

【特許文献16】及び

【特許文献17】(網羅的ではない)を包含する特許出願にも記載されている。

【0037】これらの粒状物は種々のタイプの結合剤中に分散される。これらの結合剤の最も普通のタイプはゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及び種々のタイプのセルロース誘導体である。これらの慣用の結合剤は多数の特許文献に挙げられている。

【0038】

10 【特許文献18】には、液体吸収性ベース材料と、ベース材料上に設けられた顔料、結合剤及びカチオン物質を含んでなるインキ受容層と、インキ受容層上に設けられた超微細カチオン粒子を含んでなる表面層とを含んでなる二層インクジェット印刷媒体が開示されている。この教示に従う態様は、印刷後の改良された光沢度及び高い光学的濃度を示す。しかしながら、それらは水堅牢度、ブリージング及び色域についてまだ更なる改良を必要とする。本発明は、改良された性質を有する二層インクジェット記録材料に関する教示を更に広げる。

20 【0039】

【課題を解決するための手段】本発明は、支持体と、該支持体の少なくとも一側に、(1)結合剤、主インキ吸収性顔料及び該主顔料に対して1~30重量%の量の擬ベーム石(pseudo-boehmite)を含んでなる第1のインキ受容層と、(2)多くても45%の曇り度値を有しそして結合剤及び500nmより小さい平均凝集粒度(average agglomerated particle size)を有する粒子からなるカチオン性物質を含んでなる第2のインキ受容層、を順に含んでなるインクジェット記録要素を開示する。

30

【0040】好ましい態様においては、主顔料は、シリカ、アルミノケイ酸塩、アルミナ、炭酸カルシウム、アルミナ水和物及び三水酸化アルミニウムから選ばれる。最も好ましいものはアルミニウム含有顔料である。

【0041】第2のインキ受容層において、カチオン物質は好ましくはベーム石、カチオン化されたシリカ又はそれらの混合物から選ばれる。

【0042】両インキ受容層は、支持体の一侧だけにコーティングすることができ、又はそれらは支持体の両側に存在させることができ、この後者の場合に対応する層は同じ又は異なる組成を示すことができる。

40

【0043】別の態様においては、支持体の第2の側は、インキ受容層の定義とは組成において異なる1つ又はそれ以上のバックグランド層を担持することができる。

【0044】記録要素は少なくとも1つの接着性アンダーコート層を更に含んでなることができる。

【0045】本発明に従うインクジェット記録媒体の実際の態様は改良された水堅牢度、ブリージング、乾燥時間、色域特性及び減少した合着を示す。

50

【0046】本発明のインクジェット記録の種々の層の

組成及び機能をそれらの好ましい態様に関して更に詳細に今から説明する。

【0047】

【発明の実施の態様】本発明で使用するための支持体は、写真技術から周知の紙タイプ支持体及びポリマータイプ支持体から選ぶことができる。紙タイプは、普通紙、キャストコート紙、インキ浸透を阻止するバリアー層を担持する紙、ポリエチレンコーテッド紙及びポリプロピレンコーテッド紙を包含する。ポリマー支持体は、セルロースアセテートプロピオネート又はセルロースアセテートブチレート、ポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）及びポリエチレンナフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリ（ビニルアセタール）、ポリエーテル及びポリスルホンアミドを包含する。本発明のための有用な高品質ポリマー支持体の他の例は、不透明白色ポリエステル及びポリエチレンテレフタレートとポリプロピレンの押出ブレンドを包含する。透明な材料のためには、ポリエステルフィルム支持体、特にポリエチレンテレフタレートが、寸法安定性の優れた性質の故に好ましい。本発明の実施のためには、樹脂コーテッド紙支持体が好ましい。

【0048】本発明においては、支持体は、引き続き更に詳細に今から説明する第1のインキ受容層及び第2のインキ受容層と呼ばれる少なくとも2つのインキ受容層によりコーティングされる。好ましくは、第1の層はどちらかといえば厚い層でありそしてバルクインキ受容層（bulk ink receiving layer）とみなすことができる。

【0049】第1のインキ受容層は、結合剤及び主吸収性顔料とは別に、主顔料に対して1～30重量%の量の擬ベーム石を含有することが本発明の必須の特徴である。

【0050】結合剤は、ヒドロキシエチルセルロース；ヒドロキシプロピルセルロース；ヒドロキシエチルメチルセルロース；ヒドロキシプロピルメチルセルロース；ヒドロキシブチルメチルセルロース；メチルセルロース；カルボキシメチルセルロースナトリウム；カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースナトリウム；水溶性エチルヒドロキシエチルセルロース；硫酸セルロース；ポリビニルアルコール；ビニルアルコールコポリマー；ポリ酢酸ビニル；ポリビニルアセタール；ポリビニルピロリドン；ポリアクリルアミド；アクリルアミド／アクリル酸コポリマー；ポリ（スチレン）、スチレンコポリマー；アクリル又はメタクリルポリマー；スチレン／アクリルコポリマー；エチレン－酢酸ビニルコポリマー；ビニルメチルエーテル／マレイン酸コポリマー；ポリ（2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸）；ポリ（ジエチレントリアミン－コーアジピン酸）；ポリビニルピリジン；ポリビニルイミダゾール；

第四級化ポリイミダゾリン；変性されたポリエチレンイミンエピクロロヒドリン；エトキシ化ポリエチレンイミン；ポリ（N，N－ジメチル－3，5－ジメチレンピペリジニウムクロリド）；ポリエチレンオキシド；ポリウレタン；メラミン樹脂；ゼラチン；カラジ－ナン；デキストラン；アラビアゴム；カゼイン；ペクチン；アルブミン；デンプン；カラーゲン誘導体；コロジオン及び寒天を包含する当該技術分野で周知の化合物のリストから選ぶことができる。

10 【0051】本発明の実施のための好ましい結合剤は、ポリビニルアルコール（PVA）、ビニルアルコールコポリマー又は変性されたポリビニルアルコールである。最も好ましくは、ポリビニルアルコールはカチオン型ポリビニルアルコール、例えば、クラレからのカチオンポリビニルアルコール銘柄、例えば、POVAL C506、POVAL C118及び日本合成からのカチオン性ポリビニルアルコール銘柄である。更に、カチオン性ポリビニルアルコールはいくつかの経路により得ることができる。即ち、

20 1) 酢酸ビニルとカチオンモノマーとの共重合及びその後の加水分解。好ましいカチオンモノマーは第四級アンモニウム塩又はホスホニウム塩、例えば、メタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド等である。このような共重合の例は下記の参考文献に記載されている。即ち、

30 ∇ Functional modification of poly(vinyl alcohol) by copolymerization. III. Modification with cationic monomers. Moritani, Tohei; Yamauchi, Junnosuke. Technical Research Center, Kuraray Company, Okayama, Japan. Polymer (1998), 39(3), 559-572.

40 【0052】2) カチオンモノマーの前駆体と酢酸ビニルとの共重合及びその後の加水分解。カチオンモノマーの前駆体は、プロトン付加後カチオンとなる第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミン、例えば、2－（ジメチルアミノ）エチルメタクリレートを包含する。カチオンモノマーの他の前駆体はビニルアセトアミドの如きアミノ官能性モノマーの前駆体である。アミノ官能性PVAに向かうこの経路は下記の特許に記載されている。

50 ∇ Manufacture of vinyl alcohol polymers by saponification. Fujiwara, Naoki; Sato, Kazuaki; Matsumoto, Yoichi; Nakahara, Fumio. (Kuraray Co., Ltd., Japan). JP-A-2001081128

▽ Amine-functional poly (vinyl alcohol) for improving properties of recycled paper. Robeson, EP 617166

▽ Preparation of cationic poly (vinyl alcohol). Noguchi, Yasunori; Kadota, Takashi. (Sakamoto Yakuhin Kogyo Co., Ltd., Japan). JP-A-03281607

▽ Preparation of cationic derivatives of poly (vinyl alcohol). Stober, Reinhard; Kohn, Ellen; Bischoff, Dietmar. (Degussa A. G., Fed. Rep. Ger.). DE 3626662 C1

3) 例えば、エステル化、エーテル化又はアセタール化を経由してアミノ、第四級アンモニウム又は第四級ホスホニウム官能性ポリマーを生じるポリビニルアルコールの誘導体化。この目的のための有用な試薬は例えば、4

▽ Paper wet-strength improvement with cellulose reactive size and amine-functional poly (vinyl alcohol) and paper from. Robeson, Lloyd M; Davidowich, George; Pinschmidt, Robert K., Jr. (Air Products and Chemicals, Inc., USA). US 5,397,436

▽ Photographic film with improved light stability. Helling, Guenter; Peters, Manfred. (Agfa-Gevaert AG, Germany). Ger. Offen. (1996), DE 4438004 A1 19960502

▽ Photographic recording material. Helling, Guenter; Dewanckele, Jean-Marie. (Agfa-Gevaert AG, Germany). EP 627656

4) アミノ変性モノマーとポリビニルアルコールのグラフト共重合から製造されるアミノ変性ポリビニルアルコール。アミノ官能性モノマーは、第一級、第二級、第三級又は第四級アミン基を有することができる。このようなグラフト共重合の例はCelaneseにより記載さ

れている。即ち、

▽ Ink receptive coating compositions containing poly (vinyl alcohol) grafted with amine functional groups. Rabasco, John Joseph; Klingenberg, Eric Howard; Boylan, John Richard. (Celanese International Corporation, USA). WO 01/74599

▽ Graft polymers based on vinyl ester and/or alcohol polymers and ethylenically unsaturated monomers, their preparation and their use. Denzinger, Walter; Ruebenacker, Martin; Nilz, Claudia; Lorencak, Primoz; Moench, Dietmar; Schuhmacher, Rudolf; Stange, Andreas. (BASF AG., Germany), DE 19526626

主顔料は当該技術分野で周知の無機顔料、例えば、シリカ、タルク、クレー、ハイドロタルサイト、カオリン、けいそう土、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、アルミノケイ酸塩、三水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム (アルミナ)、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫化亜鉛、サチン白、ベーム石 (アルミナ水和物)、酸化ジルコニウム又は混合酸化物から選ぶことができる。

【0053】好ましい態様では、主顔料はシリカ、アルミノケイ酸塩、アルミナ、炭酸カルシウム、アルミナ水和物及び三水酸化アルミニウムから選ばれる。

【0054】インキ受容層中の酸化アルミニウム (アルミナ) の使用は、いくつかの特許、例えば、US 5,041,328、US 5,182,175、US 5,266,383、EP 218956、EP 835762及びEP 972650に開示されている。

【0055】商業的に入手可能なタイプの酸化アルミニウム (アルミナ) は、 α -Al₂O₃型、例えば、Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc. から入手可能なNORTON E700、 γ -Al₂O₃型、例えば、DegussaからのALUMINUM OXIDE C、他の酸化アルミニウム銘柄、例えば、Baikowski ChemieからのBAIKALOX CR15及びCR30; Baikowski ChemieからのDURALOX銘柄及びMEDIALOX銘柄、Baikowski ChemieからのBAIKALOX CR80、CR140、CR125、B105CR; Cabotからの商

標名CAB-O-SPERSE PG003、SasolからのCATALOX GRADES及びCATAPAL GRADES;例えば、PLURALOX HP14/150;コロイド Al_2O_3 型、例えば、日産化学工業からの商標名ALUMINASOL 100、ALUMINASOL 200、ALUMINASOL 220、ALUMINASOL 300及びALUMINASOL 520、又はONDEO Nalcoからの商標名NALCO8676、を包含する。

【0056】有用なタイプのアルミナ水和物は、ベーム石とも呼ばれる $\gamma-Al(OH)_3$ 、例えば、粉末形態にある、SasolからのDISPERAL、DISPERAL HP14及びDISPERAL 40、Martinswerk GmbHからのMARTOXIN VPP2000-2及びGL-3;液体ベーム石アルミナ系、例えば、SasolからのDISPAL 23N4-20、DISPAL 14N-25、DISPERAL AL25である。アルミナ水和物に関する特許はEP 500021、EP 634286、US 5,624,428、EP 742108、US 6,238,047、EP 622244、EP 810101等である。

【0057】有用な三水酸化アルミニウムは、バイヤライト(Bayerite)又は $\alpha-Al(OH)_3$ 、例えば、Sasolから入手可能なPLURAL BT、及びギブス石(Gibbsite)又は $\gamma-Al(OH)_3$ 、例えば、Martinswerk GmbHからのMARTINAL銘柄、Martinswerk GmbHからのMARTIFIN銘柄、例えば、MARTIFIN OL104、MARTIFIN OL107及びMARTIFIN OL111、JM Huber companyからのMICRAL銘柄、例えば、MICRAL 1440、MICRAL 1500;MICRAL 632;MICRAL 855;MICRAL 916;MICRAL 932;MICRAL 932CM;MICRAL 9400;Showa Denka K. K.からのHIGILITE銘柄、例えば、HIGILITE H42又はHIGILITE H43M、Alcoa Industrial ChemicalsからのHYDRAL GRADES、例えば、HYDRAL COAT 2、HYDRAL COAT 5及びHYDRAL COAT 7、HYDRAL 710及びHYDRAL PGAを包含する。

【0058】有用なタイプの酸化ジルコニウムは、ONDEO Nalcoの商標名、NALCO OOSS008、アセテートで安定化された(acetate stabilized) ZrO_2 、Nyacol Nano Technologiesからの商標名、ZR20/20、ZR50/20、ZR100/20及びZRY S4、である。

【0059】有用な混合酸化物はSasolからのSIRAL銘柄、Nalcoからのコロイド金属酸化物、例えば、Nalco 1056、Nalco TX10496、Nalco TX11678である。

【0060】インキ受容要素中の顔料としてのシリカは、多数の古い特許及び最近の特許、例えば、US 4,892,591、US 4,902,568、EP 373573、EP 423829、EP 487350、EP 493100、EP 514633等の開示されている。種々のタイプのシリカ、例えば、結晶性シリカ、無定形シリカ、沈降シリカ、ゲルシリカ、コロイドシリカ、ヒュームドシリカ、球状シリカ(spherical silica)及び非球状シリカ(non-spherical silica)、US 5,281,467に開示されている如き炭酸カルシウム配合シリカ、及びWO 00/02734に開示されている如き内部多孔度を有するシリカを使用することができる。

【0061】インキ受容層における炭酸カルシウムの使用は、例えば、DE 2925769及びUS 5,185,213に記載されている。アルミノケイ酸塩の使用は、例えば、DE 2925769に開示されている。

【0062】種々の顔料の混合物を使用することができる。

【0063】別の態様では、主顔料は、有機粒子、例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、シリコーン、メラミン-ホルムアルデヒド縮合ポリマー、尿素-ホルムアルデヒド縮合ポリマー、ポリエステル及びポリアミドから選ぶことができる。無機顔料と有機顔料の混合物を使用することができる。

【0064】上記した如く、第1のインキ受容層が主顔料に対して1~30重量%の量の擬ベーム石を更に含有することは本発明に必須である。擬ベーム石はベーム石ゲルとも呼ばれそして針状形態を有する微細粒状アルミナ水和物である。その組成は一般に $Al_2O_3 \cdot 1.5 - 2H_2O$ により表されそして結晶性ベーム石の組成とは異なる。

【0065】第1のインキ受容層中への擬ベーム石の導入は、インクジェット記録媒体のための下記の驚くべき利点、即ち、水堅牢度及びブリージングの改良及び減少した合着をもたらす。

【0066】第1のインキ受容層における結合剤対全顔料の重量比の下限は好ましくは、約1:50、最も好ましくは1:20であり、その上限は約2:1、最も好ましくは1:1である。顔料の量が上限を越えるならば、インキ受容層自体の強度が低下し、そのため得られる像は摩擦落ち抵抗(rub-off resistance)等が低下する傾向がある。他方、結合剤対顔料比があまりにも大きければ、得られるインキ受容層のインキ吸収容量は減少しそしてそのため形成された像は場合に

より劣化することがある。

【0067】第2のインキ受容層が多くても45%の疊り度値を有する層であること及び第2インキ受容層が500nmより小さい平均凝集粒度を有する粒子からなるカチオン物質を含有することは、本発明の更なる必須の特徴である。

【0068】本発明で使用する「カチオン性物質」

(“cationic substance”)という用語は、それらの表面に正の電荷を有する、従って酸染料の如き酸物質の吸着性を有する微細な粒子からなる物質を意味する。その特定の例は、金属、例えば、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ジルコニウム、亜鉛、クロム、鉄、銅、錫、鉛及びマンガンの酸化物からなる微細な粒子を包含する。シリカのようにそれらの表面に負電荷を有する微細な粒子も、それらを表面処理して表面の負電荷を正電荷に変えれば使用することができる。

【0069】好ましくは、カチオン性物質は結晶性ベーム石及びカチオン化されたシリカ及びその混合物から選ばれる。ベーム石は上記に説明されている。カチオン化されたシリカの微細な粒子の例は下記のものを含む。即ち、

(1) 上記した如きカチオン金属酸化物又は金属原子のいくらかを含有する化合物による表面処理に付されたシリカ。このような製造経路の例は下記の参考文献に記載されている。

▽ Cationic silica dispersion for recording material. Field, Rex J.; Darsillo, Michael S.; Fluck, David J.; Laufhutte, Rudiger. (Cabot Corporation, USA). WO 00/20221

▽ Recording medium excellent in ink absorptivity and process for its production, and process for producing silica-alumina composite sol. Nakahara, Katsumasa; Inokuma, Hisao; Hirano, Hachirou; Matsubara, Toshiyuki; Wakabayashi, Masako; Kon, Yoshinori. (Asahi Glass Company Ltd., Japan). EP 1112962 A1

▽ Ink-receptive coating for ink-jet recording material. Chapman, David Monroe. (W. R. Grace & Co. - Conn., USA). WO 00/02736

(2) アミノ基又はその第四級アンモニウム基及びシリカの表面のシラノール基に対する反応性を有する官能基の両方を有する有機化合物、例えば、アミノエトキシシラン又はアミノアルキルグリシジルエーテル又はイソプロパノールアミン、による表面処理に付されたシリカ。このような製造経路の例は以下に記載されている。

▽ Ink-jet printing ink-accepting compositions comprising cation-modified silica, vinyl polymers and cationic polymers for printing fabrics using ink-jet printers with high color depth and printing fabrics coated or impregnated with the compositions. Yasuda, Masahiro; Okudo, Toshifumi; Hirota, Yasuhide;. (Kyoeisha Chemical Co., Ltd., Japan). JP-A 2000265380

▽ Ink-jet-printable image-transfer medium, process for transferring image, and cloth imaged by this process. Sato, Yuko; Higuma, Masahiko; Shino, Yoshiyuki. (Canon Kabushiki Kaisha, Japan). EP 933225 A1

▽ Adsorption of cationic surfactant on highly dispersed silica. Mikhailova, I. V.; Gerashchenko, I. I. Institute of Surface Chemistry, National academy of Science of Ukraine, Kiev, Ukraine. Colloid J. (2001), 63 (4), 437-440.

▽ Functionalization of silica particles towards cationic polyelectrolytes using vinylformamide and 1,3-divinylimidazolidin-2-one as monomers. Meyer, Torsten; Rehak, Petra; Jager, Christian; Voigt, Ina; Simon, Frank; Spange, Stefan. Polymer Chemistry, Institute of Chemistry, Chemnitz University of Technology, Chemnitz, Germany. Macromo

l. Symp. (2001), 163 (Tailor made Polymers), 87-96.

▽ Image receiving element and method of manufacturing the element. Yarmey, Susan K; Steiner, Michael L; (Imation Corp., USA), WO 01/05599

▽ Coated paper with good printability for ink-jet printing. Hirose, Mifune; Sasaki, Mamoru; Katayama, Masato; Higuma, Masahiko; Moriya, Kenichi; Nishioka, Yuko. (Canon K. K., Japan). EP 732219A2

▽ Manufacture of porous, laminar, inorganic products. Yokoyama, Masaru; Hirao, Shozo; Kishimoto, Takashi; Takahama, Koichi;. (Matsushita Electric Works, Ltd., Japan). JP-A 62176969

(3) 例えば、下記において記載されたシリカの存在下のカチオン又はアミノ官能性モノマーの重合。

▽ Ink-jet printing sheet containing cationic silica. Ito, Hiroshi; Sawamoto, Hidetada; Hasegawa, Makoto;. (Oji Paper Co., Ltd., Japan). JP-A 2001293948
▽ Grafting of polymers with controlled molecular weight onto carbon black and ultrafine silica surface. Tsubokawa, Norio; Yoshikawa, Sachio. Department of Material Science and Technology, Faculty of Engineering, Niigata University, Niigata, Japan. Recent Res. Dev. Polym. Sci. (1998), 2 (Pt. 2), 211-228.

▽ Cationic polymer synthesis at inorganic surfaces. Spange, S. Inst. Org. Chem. Macromol. Chem., Jena Univ., Jena, Germany. Vysokomol. Soedin., Ser. A Ser. B (1993), 35 (11), 1873-7.

特に好ましい態様では、上部インキ受容層は、好ましくはカチオン性物質に対して0.5~20%の量の少量の擬ベーム石も含有する。

【0070】上部インキ受容層の結合剤は、下部インキ受容層について記載したリストから選ぶことができる。上部層における粒子対結合剤の重量比は好ましくは1:60~2:1である。

【0071】上部インキ受容層の厚さは好ましくは第1の層（バルク層）の厚さより小さい、上部インキ受容層の乾燥厚さは、好ましくはバルク層の乾燥厚さに対して10~40%である。第2のインキ受容層の存在及びその特定の組成の利点は、改良された色の濃度、改良された色域及び合着がないことである。

【0072】第1及び第2のインキ受容層は支持体の一侧だけにコーティングすることができ、又はそれらは支持体の両側に適用することができる。後者の場合には、両側の対応する層は正確に同じであることができ、又はそれらは、それらの組成が与えられた定義に従うかぎりは異なってもよい。例えば、一つの側の第1の層は他の側の第1の層とは別の主顔料を含有することができ、又は2つの上部層は異なるカチオン物質を含有することができる。

【0073】更に、支持体の一侧又は両側で、支持体と第1のインキ受容層との間に、余分の接着性アンダーコート層を設けることができる。その場合にはこの層は多数の既知の接着性ポリマーのいずれかを含有する水性媒体からコーティングされる。好ましい接着性ポリマーはスチレン-ブタジエンラテックス、アクリレートラテックス、ポリ（エチレン-酢酸ビニル）、ポリビニルエステル、コポリエステル、ポリエステル及びポリウレタンを包含する。更に、接着性ポリマーは、Takamatsu Oil & Fat Co. の商標名、WACシリーズ、例えば、WAC-10、WAC-15、WAC-17X及びWAC-20を包含する。

【0074】このアンダーコート層が存在する場合にこのアンダーコート層の乾燥コーティング重量は好ましくは0.5~5.0 g/m²である。

【0075】更に別の態様では、第1及び第2のインキ受容層は支持体の一侧に存在することができそして他方の側はインキ受容層について与えられた定義とは組成が異なる少なくとも1つのバック層によりコーティングされる。

【0076】この層の機能は、例えば、印刷機における輸送の促進又は記録媒体のカール発生（curling）の制御であることができる。このバック層（1つ又は複数）は、結合剤、つや消し剤、界面活性剤、可塑剤等を含有することができる。

【0077】上記した必須の成分とは別に、媒染剤として作用するカチオン物質を1つ又は両方のインキ受容層中に存在させることができる。このような物質はインキ

小滴の染料を固着及び保持するための層の容量を増加させる。特に適した化合物はポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）又は短縮するとポリ（DADMAC）である。これらの化合物は、いくつかの会社、例えば、Aldrich、Nalco、CIBA、Nitto Boseki Co.、Clariant、BASF及びEKA Chemicalsから商業的に入手可能である。

【0078】他の有用なカチオン性化合物は、DADMACコポリマー、例えば、アクリルアミドとのコポリマー、例えば、ONDEO Nalcoの商標名、NALCO1470又はNitto Boseki Co.、の商標名、PAS-J-81、例えば、DADMACとアクリレートとのコポリマー、例えば、ONDEO Nalcoの商標名、Nalco 8190；DADMACとSO₂とのコポリマー、例えば、Nitto Boseki Co.、の商標名、PAS-A-1又はPAS-92、DADMACとマレイン酸とのコポリマー、例えば、Nitto Boseki Co.、の商標名、PAS-410、DADMACとジアリル（3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル）アミン塩酸塩とのコポリマー、例えば、Nitto Boseki Co.、の商標名、PAS-880、ジメチルアミン-エピクロロヒドリンコポリマー、例えば、ONDEO Nalcoの商標名、Nalco 7135又はShowa High Polymer Co.、の商品名、POLYFIX 700；使用することができる他のPOLYFIX銘柄はPOLYFIX 601、POLYFIX 301、POLYFIX 301A、POLYFIX 250WS及びPOLYFIX 3000である；Nicca Chemical Co.、の商品名、NEOFIX E-117、ポリオキシアルキレンポリアミンジシアノジアミン、及びEKA Chemicalsの商品名、REDIFLOC 4150、ポリアミン；MADAME（メタクリレートジメチルアミノエチル）＝ジメチルアミノエチルメタクリレート）又はMADQUAT（メタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド）変性されたポリマー、例えば、RoehmからのROHAGIT KL280、ROHAGIT 210、ROHAGIT SL144、PLEX4739 L、PLEX 3073、Diafloc Co.、からのDIAFLOC KP155及び他のDIAFLOC製品及びEKA ChemicalsからのBMB 1305及び他のBMB製品；カチオンエピクロロヒドリンアダクト、例えば、Hercules Co.、からの商品名、POLYCUP 171及びPOLYCUP 172；CYTEC industriesからのCYPRO製品、例えば、CYPRO 514/515/516、SUPERFLOC 507/521/567；カチオンアクリルポリマー、例えば、CIBAの商

標名、ALCOSTAT 567、カチオンセルロース誘導体、例えば、Starch & Chemical Co.、の商品名、CELQUAT L-200、H-100、SC-240C、SC-230M、及びQUATRISOFT LM200、UCARE polymers JR125、JR400、LR400、JR30M、LR30M及びUCARE polymer LK；Chukyo Europeからの固着剤（fixing agents）：PALSET JK-512、PALSET JK512L、PALSET JK-182、PALSET JK-220、WSC-173、WSC-173L、PALSET JK-320、PALSET JK-320L、及びPALSET JK-350；ポリエチレンイミン及びコポリマー、例えば、BASF AGの商品名、LUPASOL；トリエタノールアミン-チタンキレート、例えば、Du Pont Co.、の商品名、TYZOR；ビニルピロリドンのコポリマー、例えば、ISPの商品名、VIVIPRINT 111、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンコポリマー；ジメチルアミノエチルメタクリレートとの、例えばISPの商品名、COPOLYMER 845及びCOPOLYMER 937；ビニルイミダゾールとの、例えば、すべてBASF AGの商品名、LUVIQUAT CARE, LUVITEC 73W、LUVITEC VPI55 K18P、LUVITEC VP155 K72W、LUVIQUAT FC905、LUVIQUAT FC550、LUVIQUAT HM522及びSOKALAN HP56；ポリアミドアミン、例えば、Bayer AGの商標名、RETAMINOL及びNADAVIN；EP 609930に開示されている如きホスホニウム化合物及び他のカチオンポリマー、例えば、Nicca Chemical Co.、の商標名、NEOFIX RD-5を包含する。

【0079】インキ受容層及び場合により設けられる補足層は、周知の慣用の成分、例えば、コーティング助剤として働く界面活性剤、硬化剤、可塑剤、白色化剤及びつや消し剤を更に含有することができる。

【0080】界面活性剤を本発明の記録要素の層中に導入することができる。界面活性剤は、JP-A 62-280068（1987）に記載の如きカチオン、アニオン、両性及び非イオン性界面活性剤のいずれかであることができる。界面活性剤の例は、N-アルキルアミノ酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼン及びアルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、N-アシルスルホン酸塩、スルホン化油、アルキルスルホン酸塩、アルキルエーテルスルホン酸塩、アルキルアリルエーテルスルホン酸塩、アルキルアミドスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、アル

キルエーテルリン酸塩、アルキルアリルエーテルリン酸塩、アルキル及びアルキルアリルポリオキシエチレンエーテル、アルキルアリルホルムアルデヒド縮合酸塩、アルキルアリルエーテルスルホン酸塩、アルキルアミドスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルエーテルリン酸塩、アルキルアリルエーテルリン酸塩、アルキル及びアルキルアリルポリオキシエチレンエーテル、アルキルアリルホルムアルデヒド縮合ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンを有するブロックポリマー、ポリオキシプロピルアルキルエーテル、グリコールエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルビトールエステルのポリオキシエチレンエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、グリセロールエステル、ソルビタンエステル、プロピレングリコールエステル、糖エステル (sugaresters)、フルオロ $C_2 \sim C_{10}$ アルキルカルボン酸、二ナトリウム N -パーフルオロオクタンスルホンイルグルタメート、ナトリウム3-(フルオロ $C_6 \sim C_{11}$ -アルキルオキシ)-1- $C_3 \sim C_4$ アルキルスルホネート、ナトリウム3-(ω -フルオロ $C_6 \sim C_8$ -アルカノイル- N -エチルアミノ)-1-プロパンスルホネート、 N -[3-(パーフルオロオクタンスルホンアミド)-プロピル]- N , N -ジメチル- N -カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、フルオロ $C_{11} \sim C_{20}$ アルキルカルボン酸、パーフルオロ $C_7 \sim C_{13}$ -アルキルカルボン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、 Li 、 K 及び Na パーフルオロ $C_4 \sim C_{12}$ -アルキルスルホネート、 N -プロピル- N -(2-ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロ $C_6 \sim C_{10}$ -アルキルスルホンアミド-プロピルスルホンイルグリシネート、ビス-(N -パーフルオロオクチルスルホンイル- N -エタノールアミノエチル)ホスホネート、モノ-パーフルオロ $C_6 \sim C_{16}$ アルキル-エチルホスホネート、及びパーフルオロアルキルベタインである。

【0081】有用なカチオン界面活性剤は、 N -アルキルジメチルアンモニウムクロリド、パルミチルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルジメチルアミン、テトラデシルジメチルアミン、エトキシル化アルキルグアニジン-アミン錯体、オレアミンヒドロキシプロピルビストリモニウムクロリド (oleamine hydroxypropyl bistrimonium chloride)、オレイルイミダゾリン、ステアリルイミダゾリン、コカミンアセテート (cocamine acetate)、パルミタミン、ジヒドロキシエチルコカミン、ココトリモニウムクロリド (cocotrimonium chloride)、アルキルポリグリコールエーテルアンモニウムサルフェート、エトキシル化オレアミン、ラウリルピリジニウムクロリド、 N -オ

レイル-1, 3-ジアミノプロパン、ステアラミドプロピルジメチルアミンラクテート、ココナッツ脂肪アミド、オレイルヒドロキシエチルイミダゾリン、イソステアリルエチルイミドニウムエトサルフェート (isostearyl ethylimidonium ethosulphate)、ラウラミドプロピル-PEG-ジモニウムクロリドホスフェート (lauramidopropyl-PEG-dimoniumchloride phosphate)、パルミチルトリメチルアンモニウムクロリド及びセチルトリメチルアンモニウムブロミドを包含する。

【0082】特に有用なものは、例えば、 $F(CF_2)_{4-9}CH_2CH_2SCH_2CH_2N^+R_3X^-$ 、式中 R は水素又はアルキル基である、の構造を有するUS-P 4, 781, 985に記載の、及び $CF_3(CF_2)_mCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nR$ 、式中 $m=2 \sim 10$ であり、 $n=1 \sim 18$ であり、 R は水素又は1~10個の炭素原子のアルキル基である、の構造を有するUS-P 5, 084, 340に記載の如きフルオロカーボン界面活性剤である。これらの界面活性剤は、DuPont及び3Mから商業的に入手可能である。インキ受容層中の界面活性剤成分の濃度は、層の全乾燥重量を基準として典型的には0.1~2重量%の範囲にあり、好ましくは0.4~1.5重量%の範囲にあり、最も好ましくは0.75重量%である。

【0083】本発明に従うインキ受容層及び場合により設けられるバック層及び/又は接着層を、架橋して水堅牢度及び非ブロック特性の如き所望の特徴を与えることができる。架橋は、耐摩耗性及び取り扱いの結果としての要素上の指紋の形成に対する抵抗を与えるのにも有用である。フィルム形成性結合剤を架橋する機能を果たす非常に多くの数の既知の架橋剤-硬化剤としても知られている-がある。硬化剤は、個々に又は組み合わせてそして遊離形態又はブロックされた形態で使用する事ができる。本発明のために有用な非常に多くの硬化剤が知られており、これらは、ホルムアルデヒド及び遊離ジアルデヒド、例えば、スクシナルデヒド及びグルタルアルデヒド、ブロックされたジアルデヒド、活性エステル、スルホネートエステル、活性ハロゲン化合物、イソシアネート又はブロックされたイソシアネート、多官能性イソシアネート、メラミン誘導体、s-トリアジン類及びジアジン類、エポキシド、2個又はそれ以上の活性結合を有する活性オレフィン、カルボジイミド類、ジルコニウム錯体、例えば、MEL Chemicalsの商標名、BACOTE 20、ZIRMEL 1000又は酢酸ジルコニウム、チタン錯体、例えば、DuPontからのTYZOR銘柄、3-位置で置換されたイソオキサゾリウム塩、2-アルコキシ- N -カルボキシ-ジヒドロキノリンのエステル、 N -カルバモイルピリジニウム塩、混合機能 (mixed fun

ction)の硬化剤、例えば、ハロゲン置換されたアルデヒド酸(例えば、ムコクロル酸及びムコプロム酸類)、オニウム置換されたアクロレイン類及びビニルスルホン類及びポリマー硬化剤、例えば、ジアルデヒドペンブレン及びコポリ(アクロレインメタクリル酸)及びオキサゾリン官能性ポリマー、例えば、EPOCROS WS-500及びEPOCROS K-1000シリーズ及び無水マレイン酸コポリマー、例えば、GANTR E Z AN119を包含する。本発明の実施において、ホウ酸は好ましい架橋剤である。

【0084】本発明のインキ受容層及び場合により設けられる補足層は、可塑剤、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロールモノメチルエーテル、グリセロールモノクロロヒドリン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、無水テトラクロロフタル酸、無水テトラプロモフタル酸、尿素ホスフェート、トリフェニルホスフェート、グリセロールモノステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、テトラメチレンスルホン、*n*-メチル-2-ピロリドン、*n*-ビニル-2-ピロリドンを含んでなることもできる。

【0085】本発明のインキ受容層及び場合により設けられる余分の層は、印刷像の光堅牢度を改良する成分、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、過氧化物スカベンジャー、一重項酸素クエンチャー(singlet oxygen quenchers)、例えば、ヒンダードアミン光安定剤、(Hals化合物)等を含んでなることもできる。スチルベン化合物は好ましいタイプの紫外線吸収剤である。

【0086】インキ受容層及び場合により設けられる補足層は、いかなる慣用のコーティング技術によっても、例えば、ディップコーティング、ナイフコーティング、押出コーティング、スピンコーティング、スライドホッパーコーティング及びカーテンコーティングによって支持体上にコーティングされることができる。

【0087】

【実施例】本発明を下記の実施例によりこれから説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0088】実施例1

—市販の酸化アルミニウム、Cabot Co.の商品名、CAB-O-SPERSE PG003、水中の40%分散液 100部、
—Nippon Gosei Co.からのポリビニルアルコール、水中の10%溶液 6.5部、及び
—ホウ酸0.65部、
を含有するコーティング組成物(1-A1)を調製した。

【0089】—市販のベーム石、Sasol Co.か

らのDISPERAL HP 14/2、水中25%分散液 100部、

—Nippon Gosei Co.からのポリビニルアルコール2部、及び

—ホウ酸0.2部、

を含有する第2のコーティング組成物(1-B1)を調製した。

【0090】2つのコーティング組成物を、カスケードコーターによりポリエチレンコート紙上にウェット・オン・ウェット法(wet on wet process)で2つの層において、A1はPE層の隣に35g/m²酸化アルミニウムのコーティング重量で、そしてB1は酸化アルミニウム層の頂部に5g/m²ベーム石のコーティング重量で、コーティングした。コーティングを50℃で乾燥した。サンプルをD1と名付けた。

【0091】下記の変性を伴って1-A1と同じ方法で6つの他のコーティング組成物を調製した。

【0092】1-A2 : A1+市販の擬ベーム石、Sasol Co.の商品名、DISPERAL P3、水中の15%分散液 5部、

1-A3 : A1+DISPERAL P3 10部、

1-A4 : A1+DISPERAL P3 15部、

1-A5 : A1+DISPERAL P3 20部、

1-A6 : 酸化アルミニウムCAB-O-SPERSE PG003 50部、ヒュームドシリカ(DegussaからのOX 50) 50部、擬ベーム石DISPERAL P3 10部、Nippon Gosei Co.からのポリビニルアルコール6.5部及びホウ酸0.65部から製造されたコーティング組成物。OX 50及びDISPERAL P3は水中と一緒に分散させ、シリカ濃度は25%であった。

【0093】1-A7 : シリカ(DegussaからのOX 50) 100部、擬ベーム石DISPERAL P3 20部、Nippon Gosei Co.からのポリビニルアルコール6.5部及びホウ酸0.65部から製造されたコーティング組成物。OX 50及びDISPERAL P3は水中と一緒に分散させ、シリカ濃度は25%であった。

【0094】コーティング組成物 1-A1~1-A7を、1-B1と共にカスケードコーターでウェット・オン・ウェットコーティング法で2層においてコーティングした。1-A2~1-A7のコーティング重量は35g/m²酸化アルミニウム又は酸化アルミニウム/シリカ又はシリカであった。頂部層1-B1のコーティング重量は5g/m²ベーム石であった。サンプルを1-D2~1-D7と名付けた。

【0095】材料1-D1~1-D7をEPSON 740、LEXMARK Z52及びHP 895ナロー・フォーマット・プリンタ(narrow format printers)において試験パターンにより印刷

した。材料を任意のスケールによって下記の4つの特性について定性的に評価した。

(a) 乾燥時間

- 1 = 5秒より少ない
2 = 5 ~ 10秒
3 = 10 ~ 20秒
4 = 30秒又はそれ以上

(b) 合着 (媒体上に大きな滴の形成)

- 1 = 合着なし
2 = 二次色 (secondary colors) において合着 (200%インキ又はそれ以上)
3 = 原色において合着

4 = 完全な合着

(c) 水堅牢度

- 1 = 湿潤層上でこするとき色からの汚れ (smear off) なし

*

表1

サンプルNo.	乾燥時間	合着	水堅牢度	フリーズン
1-D1	1	1	3	4
1-D2	1	1	3	3
1-D3	1	1	2	3
1-D4	1	1	2	2
1-D5	2	2	1	1
1-D6	1	1	2	2
1-D7	2	2	1	1

【0097】表1の結果は印刷された区域の水堅牢度及びフリーズンについて底部層における擬ベーム石の存在の影響を明らかに示している。濃度は最適値を通り抜ける。最も高いレベル (擬ベーム石20%) では乾燥時間及び合着はより悪くなる。この結果は主顔料としてアルミナ又はシリカ又は両者の混合物を使用するとき各場合についてあてはまる。

【0098】実施例2

この実施例では、主としてベーム石を含んでなる頂部層における共顔料 (co-pigment) としての擬ベーム石の影響をここに説明する。

【0099】一市販の酸化アルミニウム、Cabot Co. の商品名、CAB-O-SPERSE PG003、水中の40%分散液 100部、
-DISPERAL P3、Sasolからの擬ベーム石、水中15%分散液10部、
-Nippon Gosei Co. からのポリビニルアルコール、水中の10%溶液 6.5部、及び
-ホウ酸0.65部、
を含有するコーティング組成物 (2-A1) を調製した。

【0100】一市販のベーム石、Sasol Co. からのDISPERAL HP 14/2、水中25%分散液 100部、

-Nippon Gosei Co. からのポリビニル

* 2 = いくつかの黒色汚れ (black color smear off)

3 = いくつかの他の色の汚れ

4 = すべての色及び層の汚れ

(d) 印刷されそして乾燥された色のフリーズン (印刷された区域の隣の白色線へのCMYK 400%インキからの染料のフリーズン)

1 = フリーズンなし

2 = 顕微鏡による見ることができるフリーズン

3 = 目により見ることができるフリーズン

4 = 1mmの線を完全に埋める (total filling)

結果を下表1に要約する。

【0096】

【表1】

アルコール2部、及び

-ホウ酸0.2部、

を含有する第2コーティング組成物 (2-B1、1-B1と同じ) を調製した。

【0101】下記の変性を伴って2-B1と同じ方法で4つの他のコーティング2-B2~2-B5を調製した。

【0102】2-B2 : 2-B1+DISPERAL P3、Sasolからの擬ベーム石、水中の15%分散液 2部

2-B3 : 2-B1+DISPERAL P3 4部

2-B4 : 2-B1+DISPERAL P3 8部

2-B5 : 2-B1+DISPERAL P3 16部

5つのコーティング2-D1~2-D5を、カスケードコーターによりポリエチレンコート紙上にウェット・オン・ウェット法で2つの層において、2-A1はPE層の隣に35g/m²酸化アルミニウムのコーティング重量で、そして2-B1~2-B5は層2-A1の頂部に5g/m²ベーム石のコーティング重量で製造した。コーティングを50℃で乾燥した。それらは2-D1~2-D5と名付けられた。

【0103】5つの材料をEPSON 740、LEXMARK Z52及びHP 895ナロー・フォーマット・プリンタにおいて試験パターンにより印刷した。材

料を実施例1のサンプルと同じ方法で評価した。結果を
下表2に要約する。

表2

サンプルNo.	乾燥時間	合着	水堅牢度	ブリージング
2-D1	1	1	2	3
2-D2	1	1	2	2
2-D3	1	1	1	1
2-D4	2	2	2	1
2-D5	3	3	2	1

【0105】表2の結果は、印刷されそして乾燥された媒体のブリージングについて顔料／擬ベーム石層の頂部のベーム石含有層における擬ベーム石の濃度の増加の有利な効果を明らかに示す。頂部層における擬ベーム石の高いレベル(>5%)では、合着及び乾燥時間はより悪くなる。それ故その頂部層においてベーム石の量対擬ベーム石の量の最適比がある。

【0106】実施例3

第3の群の実験では、バルク層及び頂部層における擬ベーム石を、カチオン有機ポリマーにより置き換えて、擬ベーム石を使用することの利点を証明する。下記のコーティング組成物(3-A1)を調製した：

－市販の酸化アルミニウム、Cabot Co.の商品名、CAB-O-SPERSE PG003、水中の40%分散液 100部、
－Nippon Gosei Co.からのポリビニルアルコール、水中の10%溶液 6.5部、及び
－ホウ酸0.65部。

【0107】下記の変性を伴って3-A1と同じ方法で4つの他のコーティング組成物3-A2～3-A5を調製した。

【0108】3-A2 : 3-A1+POLYFIX 301A (Showa High Polymer、Japanからの) 1部

3-A3 : 3-A1+POLYFIX 250WS (Showa High Polymer、Japanからの) 1部

3-A4 : 3-A1+NEOFIX 117 (Nikka Chemical Co., Japanからの) 1部

3-A5 : 3-A1+CAT FLOC L (ONDEO Nalco からの) 1部。

【0109】－市販のベーム石、Sasol Co.からのDISPERAL HP 14/2、水中25%分散液 100部、

* 【0104】

* 【表2】

－Nippon Gosei Co.からのポリビニルアルコール2部、及び

－ホウ酸0.2部、

を含有する更なるコーティング組成物(3-B1)を調製した。

【0110】下記の変性を伴って3-B1と同じ方法で4つの他のコーティング組成物3-B2～3-B5を調製した。

【0111】

3-B2 : 3-B1+POLYFIX 301A (Showa High Polymer、Japanからの) 1部

3-B3 : 3-B1+POLYFIX 250WS (Showa High Polymer、Japanからの) 1部

3-B4 : 3-B1+NEOFIX 117 (Nikka Chemical Co., Japanからの) 1部

3-B5 : 3-B1+CAT FLOC L (ONDEO Nalco Co., からの) 1部。

【0112】5つのコーティング3-D1～3-D5を、カスケードコーターによりポリエチレンコート紙上にウェット・オン・ウェットコーティング法で2つの層において、3-A1～3-A5はPE層の隣に35g/m²酸化アルミニウムのコーティング重量で、そして3-B1～3-B5は各対応する酸化アルミニウム層の頂部に5g/m²ベーム石のコーティング重量で製造した。コーティングを50℃で乾燥した。

【0113】材料3-D1～3-D5をEPSON 740、LEXMARK Z52及びHP 895ナロー・フォーマット・プリンタにおいて試験パターンにより印刷した。材料を前記実施例におけると同じ方法で評価した。結果を下表3に要約する。

【0114】

【表3】

27
表3

28

サンプルNo.	乾燥時間	合着	水堅牢度	ブリージング
3-D1	1	1	3	4
3-D2	1	2	2	3
3-D3	1	2	3	3
3-D4	1	2	3	2
3-D5	1	3	2	2

【0115】表3の結果は、バルク層及び頂部層におけるカチオンポリマーの使用はブリージングを改良するが同時に合着はより悪くなることを示す。それ故、印刷されそして乾燥された媒体のブリージングを抑制し合着を回避するためのベーム石層における擬ベーム石の存在は

有利である。

10 【0116】本発明の好ましい態様を詳細に説明してきたが、それらにおいて特許請求の範囲に記載の本発明の範囲から逸脱することなく多数の修正がなされうることが当業者には今や明らかであろう。

フロントページの続き

(72)発明者 マルク・グラインドウルツエ
ベルギー・ビー2640モルトセル・セプテス
トラート27・アグフアーゲヴェルト・ナームローゼ・フエンノートシヤツプ内
(72)発明者 シュテファーン・リングエ
ベルギー・ビー2640モルトセル・セプテス
トラート27・アグフアーゲヴェルト・ナームローゼ・フエンノートシヤツプ内

(72)発明者 フーブ・バン・アエルト
ベルギー・ビー2640モルトセル・セプテス
トラート27・アグフアーゲヴェルト・ナームローゼ・フエンノートシヤツプ内
Fターム(参考) 2C056 EA13 FC06
2H086 BA12 BA16 BA19 BA21 BA24
BA31 BA33 BA35 BA36 BA37
BA41 BA45